

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-60680  
(P2002-60680A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/32		C 0 8 G 18/32	B 4 J 0 3 8
18/80		18/80	
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	A
175/04		175/04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-245789 (P2000-245789)

(22) 出願日 平成12年8月14日 (2000.8.14)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社  
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 白川 信介

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72) 発明者 山田 光夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 篠 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 水性媒体に対する分散安定性は低下させないで、つきまわり性、耐ガスピン性、及び耐ハジキ性等を改良したカチオン電着塗料組成物を提供すること。

【解決手段】 アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含有するバインダー成分を、中和剤として有機酸と有機酸の金属塩とを含有する水性媒体中に分散させて成るエマルジョンを含有するカチオン電着塗料組成物において、該中和剤として含まれる有機酸の総量がアミン変性エポキシ樹脂100gに対して15～30ミリグラム当量であり、有機酸と有機酸の金属塩との当量比が0.3/1～5/1であるカチオン電着塗料組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含有するバインダー成分を、中和剤として有機酸と有機酸の金属塩とを含有する水性媒体中に分散させて成るエマルジョンを含有するカチオン電着塗料組成物において、  
該中和剤として含まれる有機酸の総量がアミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤の合計重量100gに対して15～30ミリグラム当量であり、有機酸と有機酸の金属塩との当量比が0.3/1～5/1であるカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】 前記有機酸の金属塩を形成する金属が銅、ニッケル、コバルト又は亜鉛である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】 前記有機酸のpKaが0.9～4.8である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】 前記有機酸が乳酸、蟻酸又はスルファミン酸である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項5】 前記アミン変性エポキシ樹脂のアミノ基当量が、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤の合計重量100gに対して50～80ミリグラム当量である請求項1記載のカチオン電着塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカチオン電着塗料組成物に関し、特に、つきまわり性、耐ガスピン性、及び耐ハジキ性等に優れるカチオン電着塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属材料を腐蝕から保護しその美感を使用期間中維持するため、その表面には一般に塗装が施される。カチオン電着塗装は、複雑な形状を有する被塗物であっても細部にまで塗装を施すことができ、自動的かつ連続的に塗装することができるので、自動車車体等の大型で複雑な形状を有し、高い防錆性が要求される被塗物の下塗り塗装方法として汎用されている。また、他の塗装方法と比較して、塗料の使用効率が極めて高いことから経済的であり、工業的な塗装方法として広く普及している。

【0003】カチオン電着塗装は、カチオン電着塗料組成物中に被塗物を陰極として浸漬させ、電圧を印加することにより行われる。この塗装の過程における被膜の析出は電気化学的な反応によるものであり、電圧の印加により、被塗物表面に析出した被膜は絶縁性を有するので、塗装過程において、被膜の析出が進行して析出膜の膜厚が増加するのに従い、膜厚の増加に比例して、被膜の電気抵抗は大きくなる。

【0004】その結果、当該部位への塗料の析出は低下し、代わって未析出部位への被膜の析出が始まる。この

ようにして、順次未被着部分に塗料エマルジョン粒子が被着して塗装を完成させる。本明細書中、被塗物の未被着部位に被膜が順次形成されることをつきまわり性という。

【0005】このようなカチオン電着塗装は、通常は下塗り塗装に使用され、防錆等を主目的として行われることから、複雑な構造を有する被塗物であっても、すべての部分でその被膜の膜厚を所定値以上にする必要がある。カチオン電着塗装においては、上述したように被塗物表面に絶縁性の被膜が順次形成されていくので、理論的には無限のつきまわり性を有しており、被塗物の全ての部分に均一に被膜を形成することができるはずである。

【0006】しかしながら、従来のカチオン電着塗料組成物においては、つきまわり性は必ずしも充分でなく、膜厚のムラが生じることがある。

【0007】つきまわり性低下の要因としては、形成させる被膜中に、塗料に含まれているイオン性基、水和官能基等が残存し、これらが電荷移動媒体となることによって被膜の電気抵抗値を下げてしまうことが考えられる。従って、カチオン電着塗装において、高いつきまわり性を実現するためには、このような要因を除去する必要がある。

【0008】他方、カチオン電着塗料組成物は水性塗料として十分な貯蔵安定性を示す必要がある。従って、カチオン電着塗料組成物の成分は水性媒体中で分散安定性を示すものでなければならず、一定量以上のイオンを含有していることは不可避である。

【0009】つまり、カチオン電着塗料組成物のつきまわり性を改良するためにはイオン性成分の含有量を下げ、電着被膜の電気抵抗値を上げればよい。しかしながら、単にイオン性成分の含有量を下げただけではカチオン電着塗料組成物の水性媒体に対する分散安定性が低下し、水性塗料として使用し難くなってしまふ。

【0010】また、カチオン電着塗装では、陰極として電圧が印加される被塗物の表面において水が電気分解されて水素ガスが発生する。水素ガスは被膜の析出と同時に発生し、発生した水素ガスがスパークすると塗膜にピンホールが形成される。このようなピンホールは当業者

に「ガスピン」と呼ばれている。ガスピンは塗膜欠陥の原因となるため抑制することが好ましい。

【0011】更に、電着塗膜の欠陥には、当業者に「ハジキ」と呼ばれるものがある。この種の塗膜の欠陥は、例えば、塗料組成物に含まれる低分子量の有機化合物や外部から塗料被膜に付着した油等が、その後の加熱硬化工程で突沸して生じることが知られている。すなわち、電着された塗料の被膜は加熱硬化工程では熔融し流動状態にあるため、突沸による局所的な衝撃で容易に孔が空く。その後、回りの樹脂が平坦化して孔が完全に埋まる

前にバインダー成分が硬化した場合に、塗料被膜の孔が

固定され、形状がクレーターに似た塗膜の欠陥が形成されるのである。

【0012】従って、塗料組成物中の不純物及び電着塗装工程における油の飛散等を排除すればこのようなハジキは生じないのであるが、工業的規模で実施する場合は特にそれを徹底することは困難である。ハジキは流動性に優れた低粘度の塗料組成物で特に生じ易い。

【0013】WO98/03701号公報には、基体樹脂にエチニル基やニトリル基等の三重結合を導入することによりカチオン電着塗料組成物のつきまわり性を改良することが記載されている。特開2000-38525号公報には基体樹脂にスルホニウム基、プロパルギル基や二重結合を導入することによりカチオン電着塗料組成物のつきまわり性を改良することが記載されている。

【0014】特開平11-182795号公報には、顔料分散用樹脂として1級アミノ基含有樹脂、3級及び／又は4級オニウム塩基含有樹脂を用いることによりカチオン電着塗料組成物の耐ガスピン性やつきまわり性を改良することが記載されている。特開平10-182795号には、イミダゾリン基含有ポリオキシアルキレンジアミンとポリフェノール系エポキシ樹脂との反応生成物を添加することにより電着塗料組成物の耐ハジキ性を改良することが記載されている。

【0015】このように、上記先行技術では、それぞれの性能を個別に改良することは示されている。しかしながら、これらの性能は相互に関連するため、すべてを同時に改良することは困難である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題をすべて同時に解決するものであり、その目的とするところは、水性媒体に対する分散安定性は低下させないで、つきまわり性、耐ガスピン性、及び耐ハジキ性等を改良したカチオン電着塗料組成物を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤とを含有するバインダー成分を、中和剤として有機酸と有機酸の金属塩とを含有する水性媒体中に分散させて成るエマルジョンを含有するカチオン電着塗料組成物において、上記中和剤として含まれる有機酸の総量がアミン変性エポキシ樹脂100gに対して15～30ミリグラム当量であり、有機酸と有機酸の金属塩との当量比が0.3/1～5/1であるカチオン電着塗料組成物を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0018】

【発明の実施の形態】バインダー成分

電着塗料組成物のバインダー成分はカチオン化樹脂と硬化剤とを含む熱硬化性樹脂組成物である。

【0019】カチオン化樹脂は水分散性を示す水性樹脂

である必要がある。カチオン化樹脂には、例えば、アミン変性エポキシ樹脂、アミン変性ポリウレタンポリオール樹脂、アミン変性ポリブタジエン樹脂、アミン変性アクリル樹脂、またはスルホニウム基含有樹脂系およびホスホニウム基含有樹脂系等が含まれる。好ましいカチオン化樹脂はアミン変性エポキシ樹脂である。

【0020】アミン変性エポキシ樹脂は、典型的には、エポキシ樹脂のエポキシ基の全部をアミンで開環するか、または一部のエポキシ基を他の活性水素化合物で開環し、残りのエポキシ基をアミンで開環して製造される。

【0021】エポキシ樹脂は一般に分子量600～4000、好ましくは700～3000、エポキシ当量300～2000、好ましくは350～1500のものをを用いる。典型的には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールノボラック、クレゾールノボラックのようなポリフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。

【0022】特開平5-306327号公報第0004段落の式、化3に記載のような、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂をエポキシ樹脂として用いてもよい。耐熱性及び耐食性に優れた塗膜が得られるからである。

【0023】エポキシ樹脂にオキサゾリドン環を導入する方法としては、例えば、メタノールのような低級アルコールでブロックされたブロックポリイソシアネートとポリエポキシドを塩基性触媒の存在下で加熱保温し、副生する低級アルコールを系内より留去することによって得られる。

【0024】特に好ましいエポキシ樹脂は、特願平10-305294号に記載のオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂である。耐熱性及び耐食性に優れ、更に耐衝撃性にも優れた塗膜が得られるからである。このオキサゾリドン環含有エポキシ樹脂の具体例及び製造方法については、特願平10-305294号第0012～0047段落に記載されている。

【0025】これらのエポキシ樹脂は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、および単官能性のアルキルフェノールのような適当な樹脂で変性しても良い。この変性に用いる樹脂の例としては、ポリカプロラクトンジオール、エチレンオキサイド付加重合物が挙げられる。

【0026】また、エポキシ樹脂はエポキシ基とジオール又はジカルボン酸との反応を利用して鎖延長することができる。ジオールの例にはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどのアルキレンジオール；1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオールなどの脂環式ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、レゾルシノール、ハイドロキノン等の芳香族ジオール等が

挙げられる。ジカルボン酸の例にはコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、 $C_{12}$ ～ $C_{18}$ の長鎖脂肪族ジカルボン酸、末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の脂肪族ジカルボン酸、またはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0027】エポキシ基を開環させるのに用いるアミンは、一般に、1級アミン、2級アミン、3級アミンである。その例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、トリエチルアミン塩酸塩、N,N-ジメチルエタノールアミン酢酸塩、アミノエチルエタノールアミンのケチミン、ジエチレントリアミンのジケチミンなどの1級アミンをブロックした2級アミンがある。アミン類は複数のものを併用して用いてもよい。

【0028】1級アミンを反応させるときは2当量であるためエポキシ樹脂の鎖延長剤として働かし、エポキシ樹脂を高分子量化させる。エポキシ基と反応させるこれらのアミンは、エポキシ樹脂のエポキシ基とはほぼ当量で使用するのが好ましい。

【0029】アミン変性エポキシ樹脂のGPC分析による数平均分子量は600～4000が好ましい。数平均分子量が600未満であると造膜性が不十分であり、4000を越えると乳化、水溶化が困難である。

【0030】また、アミン変性エポキシ樹脂のアミノ基当量はアミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤の合計重量100gに対して50～80ミリグラム当量、好ましくは55～80ミリグラム当量、更に好ましくは60～80ミリグラム当量である。このアミノ基当量が50ミリグラム当量未満であるとバインダー成分の水性媒体中での分散安定性が低下し、100ミリグラム当量を越えると電着塗料組成物のつきまわり性の改良が不十分となる。

【0031】硬化剤とは、カチオン化樹脂を架橋することによって電着塗料組成物の被膜を硬化させる成分をいう。硬化剤は電着塗料組成物に通常用いられるもので良い。一般には、メラミン樹脂やブロックポリイソシアネートが好ましく、中でもブロックポリイソシアネートが好ましい。ブロックポリイソシアネートとはブロック剤でイソシアネート基が保護されたポリイソシアネートをいう。

【0032】ブロックポリイソシアネートの調製に用いることができるポリイソシアネートの具体例には、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシア

ネート、エチリレンジイソシアネート、ブチリレンジイソシアネートなどの脂肪族化合物、1,3-シクロペンタジイソシアネート、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、1,2-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂肪族環式化合物、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,4-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族化合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-または2,6-トルエンジイソシアネートまたはそれらの混合物4,4'-トルイジイソシアネート、1,4-キシレンジイソシアネートなどの脂肪族-芳香族化合物、ジアニジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、クロロジフェニルジイソシアネートなどの核置換芳香族化合物等がある。また、2,5-もしくは2,6-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン(NBDI)、1,3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン(水添XDI)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(水添MDI)等が挙げられる。

【0033】ブロックポリイソシアネートの調製に用いるブロック剤とはイソシアネートが室温環境で反応するのを防止するために、イソシアネート中のイソシアネート基と一時的に反応させる低分子量化合物をいう。一般に、ブロック剤は加熱下イソシアネート基から脱離する。

【0034】ブロック剤はこの分野では良く知られているものを用いることができる。例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノールおよびエチルフェノールなどのフェノール系ブロック剤；ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタムおよびβ-プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンなどの活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチルおよび乳酸エチルなどのアルコール系ブロック剤；ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノオキシムなどのオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどのメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド

およびマレイン酸イミドなどのイミド系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール系ブロック剤；ピラゾール系ブロック剤；及びトリアゾール系ブロック剤等を挙げることができる。このうち、低温硬化（160℃以下）を望む場合には、ラクタム系およびオキシム系ブロック剤を使用するのが良い。

【0035】バインダー成分の硬化性を調節するため、必要に応じてジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキサイドのようなスズ化合物や、通常のウレタン開裂触媒を本発明のカチオン電着塗料組成物に含有させてよい。その量はブロックポリイソシアネートの0.1～5重量%とすることが好ましい。

#### 【0036】中和剤

中和剤とはカチオン化樹脂に含まれるカチオン性基と結合して塩を形成し、カチオン化樹脂を水性媒体に分散可能にする成分をいう。一般には、中和剤は有機酸及び無機酸である。中和剤のpKaは一般に0.9～4.8である。

【0037】より好ましくは、中和剤として有機酸及び有機酸の金属塩を組み合わせて用いる。有機酸の金属塩を用いることによりバインダー成分の硬化速度が増大し、塗料組成物の耐ハジキ性が改良されるからである。

【0038】好ましい有機酸の具体例には、乳酸、酢酸、蟻酸及びスルファミン酸等が挙げられる。特に好ましい有機酸は乳酸である。

【0039】有機酸と塩を形成する金属の好ましい具体例には、銅、ニッケル、コバルト及び亜鉛等が挙げられる。特に好ましい金属は亜鉛である。

#### 【0040】カチオン電着塗料組成物

本発明のカチオン電着塗料組成物は、上述のアミン変性エポキシ樹脂、硬化剤等、及びその他のカチオン電着塗料組成物に通常含有させる成分を、中和剤を含む水性媒体中に分散させることによって調製される。成分の分散は通常の方法で行えばよい。

【0041】水性媒体中には水の他に種々の有機溶剤を樹脂の溶解、粘度などの調整のために用いてもよい。使用し得る溶剤の例としては炭化水素類（例えば、キシレンまたはトルエン）、アルコール類（例えば、メチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール）、エーテル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル）、ケトン類（例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン）、エステル類（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコール

モノブチルエーテルアセテート）あとはそれらの混合物が挙げられる。これらの溶剤の使用量は塗料全体に対して約0.01～25重量%、好ましくは0.05～15重量%である。

【0042】硬化剤の量は、硬化時にカチオン化樹脂中の1級、2級又は/及び3級アミノ基、水酸基等の活性水素含有官能基と反応して良好な硬化塗膜を与えるように調節する。アミン変性エポキシ樹脂と硬化剤との固形分重量比で表して一般に90/10～50/50、好ましくは80/20～65/35の範囲である。

【0043】中和剤の量は、電着塗料組成物中に中和剤として含まれる有機酸の総量がアミン変性エポキシ樹脂100gに対して15～30ミリグラム当量、好ましくは16～28ミリグラム当量、更に好ましくは18～26ミリグラム当量になる量とする。有機酸の総量とは、遊離の有機酸の量と金属塩化した有機酸の量との合計をいう。

【0044】有機酸の総量がアミン変性エポキシ樹脂100gに対して15ミリグラム当量未満であるとバインダー成分の水性媒体中での乳化安定性が低下し、30ミリグラム当量を超えると電着塗料組成物のつきまわり性が低下する。

【0045】有機酸と有機酸の金属塩との含有割合は当量比で0.3/1～5/1、好ましくは0.4/1～4/1、より好ましくは0.5/1～4/1である。

【0046】有機酸と有機酸の金属塩との含有割合が当量比で0.3/1未満であるとバインダー成分の水性媒体中での乳化安定性が低下し、5/1を超えると金属塩の導入量が少なくなり、電着塗料組成物の耐ハジキ性が低下する。

【0047】本発明のカチオン電着塗料組成物には、上記成分の他に必要に応じカチオン電着塗料組成物に通常含有させる成分を通常使用する量添加することができる。かかる成分としては、例えば、顔料、顔料分散樹脂、粘度調節剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0048】カチオン電着塗料組成物には一般に塗膜に色彩や隠蔽及び耐食性を付与するため顔料を含有させる。本発明の電着塗料組成物にも通常用いられる顔料を含有させてよい。かかる顔料の例としては、チタンホワイト、カーボンブラック及びベンガラのような着色顔料、カオリン、タルク、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレイ及びシリカのような体質顔料、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛、シアニ化亜鉛、酸化亜鉛、トリポリリン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸カルシウム及びリンモリブデン酸アルミニウムのような防錆顔料等が挙げられる。

【0049】顔料を電着塗料組成物の成分として用いる

場合、一般に顔料を予め高濃度で水性媒体に分散させてペースト状にする。顔料は粉体状であるため、電着塗料組成物で用いる低濃度均一状態に、一工程で分散させるのは困難だからである。一般にこのようなペーストを顔料分散ペーストという。

【0050】顔料分散ペーストは、顔料を顔料分散用樹脂と共に水性媒体中に分散させて調製する。顔料分散樹脂としては、一般に、カチオン性又はノニオン性の低分子量界面活性剤や4級アンモニウム基及び／又は3級スルホニウム基を有する変性エポキシ樹脂等のようなカチオン性重合体を用いる。一般に、顔料は100重量部、水性媒体は10～100重量部の固形分比で用いる。

【0051】これらの成分を混合した後、混合物を顔料が所定の均一な粒径となるまで分散させて顔料分散ペーストを得る。分散には通常分散装置を用いる。例えば、ボールミルやサンドグラインドミル等を用いる。顔料分散ペーストに含まれる顔料の粒径は、通常15μm以下である。

【0052】顔料分散ペーストをカチオン電着塗料組成物に配合する場合、顔料分散ペーストの配合量はカチオン電着塗料組成物中、固形分として顔料が50重量%を越えない量とすることが好ましい。

#### 【0053】電着塗装

本発明のカチオン電着塗料組成物を使用して電着塗装を行う場合、被塗物としては導電性のあるものであれば特に限定されず、例えば、鉄板、鋼板、アルミニウム板及びこれらを表面処理したもの、これらの成型物等を挙げることができる。

【0054】電着塗装は、被塗物を陰極として陽極との間に、通常、50～450Vの電圧を印加して行う。印加電圧が50V未満であると電着が不十分となり、450Vを超えると、消費電力が大きくなり、不経済である。本発明の組成物を使用して上述の範囲内で電圧を印加すると、電着過程における急激な膜厚の上昇を生じることなく、被塗物全体に均一な被膜を形成することができる。

【0055】上記電圧を印加する場合のカチオン電着塗料組成物の浴液温度は、通常、10～45℃が好ましい。

【0056】電着過程は、(i)カチオン電着塗料組成物に被塗物を浸漬する過程、及び(ii)上記被塗物を陰極して、陽極との間に電圧を印加し、被膜を析出させる過程、から構成されることが好ましい。また、電圧を印加する時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～4分とすることができる。

【0057】上述のようにして得られる電着被膜は、電着過程の終了後、そのまま又は水洗した後、120～260℃、好ましくは160～220℃で、10～30分間焼き付けることにより硬化させて、塗装を完了する。

【0058】本発明のカチオン電着塗料組成物を使用し

た場合、硬化後の電着塗膜の膜厚は10～25μmが好ましい。10μm未満であると、防錆性が不充分であり、25μmを超えると、塗料の浪費につながる。

【0059】このようにして得られる塗膜が形成された被塗物は、目的に応じて必要な中塗り及び／又は上塗りが更に施される。例えば、自動車用外板の場合には、一般に、耐チップング性を付与するための溶剤型、水性又は粉体の中塗り塗料を塗布し焼き付けた後、更に、ベース塗料を塗布し、これを硬化させずにクリア塗料を塗布する、いわゆるウェットオンウェット方法で塗装され、その後これらの塗膜を同時に焼き付ける2コート1ベーク塗装方法が適用される。

#### 【0060】

【実施例】以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。実施例中、「部」および「%」は断らない限り重量基準による。

#### 【0061】製造例1

アミン変性エポキシ樹脂の合成

攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計および滴下漏斗を装備したフラスコに、2,4-ノリレンジイソシアネート(重量比=8/2)92部、メチルイソブチルケトン(MIBK)95部およびジブチルチンジラウレート0.5部を仕込んだ。反応混合物を攪拌下、メタノール21部を滴下した。反応は、室温から始め、発熱により60℃まで昇温した。その後、30分間反応を継続した後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル57部を滴下漏斗より滴下した。更に、反応混合物に、ビスフェノールA-プロピレンオキシド5モル付加体42部を添加した。反応は主に、60～65℃の範囲で行い、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで継続した。

【0062】次に、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから既知の方法で合成したエポキシ当量188のエポキシ樹脂365部を反応混合物に加えて、125℃まで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン1.0部を添加し、エポキシ当量410部になるまで130℃で反応させた。

【0063】続いて、ビスフェノールA87部を加えて120℃で反応させたところ、エポキシ当量は1190となった。その後、反応混合物を冷却し、ジエタノールアミン11部、N-エチルエタノールアミン24部およびアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物の79重量%MIBK溶液25部を加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%となるまで希釈し、アミン変性エポキシ樹脂(樹脂固形分80%)を得た。

【0064】このアミン変性エポキシ樹脂のアミノ基当量は86meq/100gであった。

#### 【0065】製造例2

硬化剤の合成

4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート1250部及びメチルイソブチルケトン266.4部を反応容器に仕込み、80℃になるまでこれらを加熱し、ジブチルチンジラウレート2.5部を加えた。ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）944部にε-カプロラクタム226部を溶解させた溶液を上記反応容器に80℃にて2時間かけて滴下した。温度を100℃まで上げ、4時間加熱してイソシアネート基の吸収スペクトルが消失したことを確認した。ついで、メチルイソブチルケトン336.1部を加えてブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。

#### 【0066】製造例3

硬化剤（ハーフブロックイソシアネート）の合成

イソホロンジイソシアネート（IPDI）222部を反応容器に入れ、メチルイソブチルケトン39.1部で希釈した後、ジブチルチンジラウレート0.2部を加え、50℃に昇温し、2-エチルヘキサノール131.5部を樹脂温度が55℃を越えないように2時間かけて加えた。攪拌しながら反応温度を50℃に1時間維持し、ハーフブロックイソシアネート硬化剤を得た。

#### 【0067】製造例4

顔料分散樹脂の調製

反応容器に、エポキシ当量188のビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウ・ケミカル・カンパニー社製）382.2重量部とビスフェノールA117.8重量部を仕込み、窒素雰囲気下、150～160℃で1時間反応させ、120℃に冷却した後、製造例3で調製した2-エチルヘキサノールハーフブロックIPDI（MIBK溶液）209.8重量部を加えた。140～150℃で1時間反応させた後、エチレングリコールモノブチルエーテル205.0重量部を加えて60～65℃に冷却した。

【0068】そこへ、1-（2-ヒドロキシエチルチオ）-2-プロパノール408.0重量部、脱イオン水144.0重量部、ジメチロールプロピオン酸134重量部を加え、酸価が1となるまで65～75℃で反応させ、エポキシ樹脂に3級スルホニウム基を導入し、脱イオン水1595.2重量部を加えて3級化を終了させることにより、顔料分散用3級スルホニウム塩基含有エポキシ樹脂を得た（樹脂固形分30%）。

#### 【0069】製造例5

顔料分散ベーストの調製

サンドグラインドミルに製造例4で得た顔料分散樹脂200部、カーボンブラック2.0部、カオリン100.0部、二酸化チタン80.0部、リンモリブデン酸アルミニウム18.0部およびイオン交換水を入れ、粒度10μm以下になるまで分散して、鉛フリー顔料分散ベーストを得た（固形分60%）。

#### 【0070】実施例1

カチオン電着塗料組成物の調製

製造例1のアミン変性エポキシ性樹脂と、製造例2の硬化剤を固形分配合比70：30で均一に混合した。この時、アミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤の合計重量100gに対してアミン当量は60meqであった。

【0071】その後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルを、固形分に対して3%になるように加えた。このバインダー成分800部に対して50%乳酸（pKaは3.862）を8.0部加え、乳酸亜鉛を12.0部加えた。有機酸の総量はアミン変性エポキシ樹脂とブロックポリイソシアネート硬化剤の合計重量100gに対して20ミリグラム当量である。更にイオン交換水を加えてゆっくり希釈した。固形分が36.0%となるように、減圧下でMIBKを除去することにより、メインエマルジョンとした。

【0072】このメインエマルジョン1580.2部および製造例5で得た顔料分散ベースト420.2部を、イオン交換水2025.2部およびジブチルチンオキサイド9.3部と混合して、固形分20.0重量%のカチオン性電着塗料を調製した。電着塗料中の顔料含有量と全樹脂含有量の固形分重量比は1/3.5であった。

【0073】このように調製したカチオン電着塗料組成物のつきまわり性、耐ガスピン性、耐ハジキ性、及び貯蔵安定性を評価した。評価結果を表4に示した。

#### 【0074】評価手順

（A）つきまわり性

実施例によって得られたカチオン電着塗料組成物を使用して、図1に示す測定装置により、4枚ボックスつきまわり性を測定した。プラスチック性の電着塗装容器（100×250×200mm）に、調製した電着塗料4リットルを入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。4枚のリン酸亜鉛処理鋼板（JIS G3141 SPC C-SDのサーフダインSD-5000処理）を用い、鋼板の間隔を各20mmとし、対極方向から3枚目までには8mmφの穴を空け、上記穴からのみ塗料が侵入できるようにした箱状構造の評価板を作製し、対極までの距離が150mmとなるように上記電着塗装容器中に設置した。

【0075】上記箱状構造の評価板の側部は、電気絶縁処理を行い、該側部には皮膜を形成させないようにした。上記評価板を陰極として対極との間に電圧を印加して塗装した。

【0076】塗装は、印加開始から5秒間で所定の電圧まで昇圧し、その後、175秒間所定の電圧を維持することにより行った。この時の浴温は30℃に調節した。塗装後の評価板は、水洗した後、170℃で20分間焼き付けし、空冷後、対極に最も近い評価板Aの膜厚と、対極に最も遠い評価板のG面の膜厚とを測定し、G面とA面との膜厚比（G/A値（%））を求めた。

50 【0077】（B）耐ガスピン性



カチオン電着塗料組成物を含む電着浴にリン酸亜鉛処理した冷延鋼板(寸法:70×150mm)を浸した。この鋼板に電圧を印加し、5秒間かけて200Vの電圧に昇圧し、175秒間電着した。その後、水洗し、160℃で10分間焼き付けて、カチオン電着塗膜を得た。次いで、4枚の冷延鋼板を用いて、電圧を220V、240V、200Vおよび280Vにそれぞれ変化させてこの操作を繰り返した。

【0078】得られた塗膜の塗面状態を目視観察し、ガスビンの有無により、以下の基準で評価した。

【0079】評価基準:

【表1】

5	280V以上でガスビン無し
4	240V以上でガスビン無し
3	220V以上でガスビン無し
2	200V以上でガスビン無し
1	200Vでガスビン有り

\*

5	塗膜表面にクレーター等の異常がなく、平滑である
4	塗膜表面に直径2mm以下で浅いクレーターがわずかに発生する
3	塗膜表面に直径3mm以下で浅いクレーターが発生する
2	塗膜表面に直径3mmより大きく、浅いクレーターが発生する
1	塗膜表面に直径3mmより大きく、深いクレーターが多数発生する

【0084】(D)貯蔵安定性

電着塗料2リットルを攪拌下40℃で2週間貯蔵した。この塗料を380メッシュの金網でろ過し、残渣を測定した(mg/塗料1kg)。その残渣量から以下の評価※30

○	50mg/塗料1kg未満
△	50mg/塗料1kg以上100mg/塗料1kg未満
×	100mg/塗料1kg以上

【0086】実施例2

カチオン電着塗料組成物の調製

製造例2の硬化剤の代わりに製造例3の硬化剤を用いること以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料組成物を得た。得られたカチオン電着塗料組成物のつきまわり性、耐ガスビン性、耐ハジキ性、及び貯蔵安定性を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表4に示した。

【0087】実施例3

カチオン電着塗料組成物の調製

50%乳酸の添加量を17.0部とし、乳酸亜鉛の添加量を12.0部とすること以外は実施例1と同様にして、カチオン電着塗料組成物を得た(有機酸と有機酸の金属塩との当量比:1.2/1)。得られたカチオン電着塗料組成物のつきまわり性、耐ガスビン性、耐ハジキ

\*【0080】(C)耐ハジキ性

カチオン電着塗料組成物を、リン酸亜鉛処理した冷延鋼板(寸法:10cm×15cm)に乾燥膜厚20μmとなるように電着した。この電着塗装板を水洗し、10分間室温放置した。

【0081】電着塗装板を塗装面を上向きにして水平に置き、直径15mm、高さ5mmのアルミホイル製のカップを板の中央に両面テープで貼った。このアルミホイル製カップに防錆油と水をスポイトで1滴ずつ入れた。

10 【0082】カップを付けた塗装板を160℃に設定したオーブン中に水平に維持して10分間焼付けた。焼付け後のウェット板上の電着塗膜表面上に油が飛散して発生したクレーター状の塗膜欠陥を、以下の評価基準により目視評価した。

【0083】評価基準:

【表2】

※基準で貯蔵安定性を評価した。

【0085】評価基準:

【表3】

性、及び貯蔵安定性を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表4に示した。

【0088】比較製造例1

アミン変性エポキシ樹脂の合成

40 攪拌機、冷却管、窒素導入管、温度計および滴下漏斗を装備したフラスコに、2,4-ノリレンジイソシアネート(重量比=8/2)92部、メチルイソブチルケトン(MIBK)95部およびジブチルチンジラウレート0.5部を仕込んだ。反応混合物を攪拌下、メタノール21部を滴下した。反応は、室温から始め、発熱により60℃まで昇温した。その後、30分間反応を継続した後、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル57部を滴下漏斗より滴下した。更に、反応混合物に、ビスフェノールA-プロピレンオキシド5モル付加体42部を添加した。反応は主に、60~65℃



の範囲で行い、IRスペクトルの測定において、イソシアネート基に基づく吸収が消失するまで継続した。

【0089】次に、ビスフェノールAとエポクロロヒドリンから既知の方法で合成したエポキシ当量188のエポキシ樹脂365部を反応混合物に加えて、125℃まで昇温した。その後、ベンジルジメチルアミン1.0部を添加し、エポキシ当量410部になるまで130℃で反応させた。

【0090】続いて、ビスフェノールA54部を加えて120℃で反応させた。その後、反応混合物を冷却し、ジエタノールアミン15.4部、N-エチルエタノールアミン33.6部およびアミノエチルエタノールアミンのケチミン化物の79重量%MIBK溶液35部を加え、110℃で2時間反応させた。その後、MIBKで不揮発分80%となるまで希釈し、アミン変性エポキシ樹脂（樹脂固形分80%）を得た。このアミン変性エポキシ樹脂のアミノ基当量は130meq/100gであった。

#### 【0091】比較例1

カチオン電着塗料組成物の調製

\*20

実施例 No.	1	2	3	比較1	比較2
有機酸総量	20	20	28	35	20
有機酸/金属塩 当量比	0.6/1	0.6/1	1.2/1	1.7/1	1/0
つきまわり性	0.57	0.5	0.47	0.30	0.46
耐ガスピン性	5	4	4	2	4
耐ハジキ性	4	4	4	3	1
貯蔵安定性	○	○	○	○	○

【0094】この結果から、実施例によって得られたカチオン電着塗料組成物はつきまわり性、耐ガスピン性、及び耐ハジキ性について従来のカチオン電着塗料組成物に比べて顕著に向上しており、貯蔵安定性は従来のカチオン電着塗料組成物と同等であることが示された。

【0095】

【発明の効果】水性媒体に対する分散安定性は低下させないで、つきまわり性、耐ガスピン性、及び耐ハジキ性等を改良したカチオン電着塗料組成物が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 4枚ボックス法によるつきまわり性測定装置

\* 製造例1のアミン変性エポキシ樹脂の代わりに比較製造例1のアミン変性エポキシ樹脂を用い、50%乳酸の添加量を24.9部とし、乳酸亜鉛の添加量を12.0部とすること以外は実施例1と同様にして、カチオン電着塗料組成物を得た（有機酸総量：35meq/100g、及び有機酸と有機酸の金属塩との当量比：1/1.7）。得られたカチオン電着塗料組成物のつきまわり性、耐ガスピン性、耐ハジキ性、及び貯蔵安定性を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表4に示した。

#### 【0092】比較例2

カチオン電着塗料組成物の調製

50%乳酸の添加量を22.5部とし、乳酸亜鉛を添加しないこと以外は実施例1と同様にして、カチオン電着塗料組成物を得た。得られたカチオン電着塗料組成物のつきまわり性、耐ガスピン性、耐ハジキ性、及び貯蔵安定性を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表4に示した。

【0093】

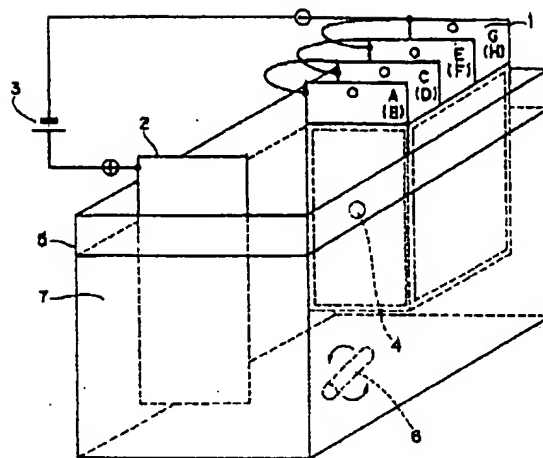
【表4】

の概要を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1…評価板（英字は評価面を表し、括弧内は、裏面を表す）、
- 2…対極、
- 3…直流電流、
- 4…貫通孔、
- 5…電着塗装槽、
- 6…スターラー、
- 7…電着塗料。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 BA02 CA04 CA15 CB05 CB08  
 CC44 CC45 CC52 CC61 CC67  
 CD01 CD03 DA02 DA03 DB04  
 DB05 DB08 DC02 DC12 DC15  
 DC20 DC25 DC34 DC35 DC42  
 DK09 HA01 HA07 HD03 HD04  
 HD05 HD06 HD07 JA06 LA22  
 LA33 QC03 RA07  
 4J038 DB021 DB391 DG161 DG301  
 JA37 JA47 JB18 KA02 KA03  
 MA08 MA10 NA24 NA25 PA04  
 PB07 PC02